# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

54-063023

(43)Date of publication of application: 21.05.1979

(51)Int.CL

CO7C 89/96 8011 31/12 C07C 88/06 // COSG 63/62

(21)Application number: 52-128388

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing:

26.10.1977

(72)Inventor: YAMAZAKI SHO

NAKAHAMA SEIICHI

**ENDO KAZUO** 

### (54) ESTER EXCHANGE OF CARBONATE

### (57)Abstract:

PURPOSE. To obtain a different kind of neutral carbonate easily and in high yield by the ester exchange of an inexpensive hydroxy compound with a carbonate using a novel ester exchange catalyst. CONSTITUTION: The objective compound, e.g. dimetyl carbonate, is obtained by the ester exchange of hydroxy compound of formual I (R2=hydrocarbon residue of milivalent; m≤I), e.g. methanol, with a cyclic carbonate of formula II (R3-4 are H, hydrocarbon resudue) or a chain carbonate of formula III (R5-6 are hydrocarbon residue) at 20W300° C in the presence of a catalyst comprising Sn alkoxide of formula IV (R and R1 are R5-6, i=0, 1-2; tow R1s may form one alkylene), e.g. So di-n-butyldimethyoxide, An organic So oxide of formula RZSnO can be used as the raw material of the catalyst, because it converted to the compound of formula IV during the reaction. The recovered catalyst can be reused as it is.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(Number of appeal against exeminer's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection)

(Date of extinction of right)

# ⑨日本国特許庁(JP)

**负特許出廣公開** 

# ◎公開特許公報 (△)

昭54-63023

50Int. Cl.²	識別記号 80日本分類
C 07 C 69/96	16 B 81
B 01 J 31/12	16 C 781
C 07 C 68/06 //	16 E 38
C 08 G 63/62	26(5) D 2
	26(5) D 201. 13
	26(6) D 3

7059-4G 発明の数 1 7824-4H 審査請求 有

广内整理番号 43公開 昭和54年(1979) 5 月21日

7102-4J

ŒH:

7824 - 4H

(金 6 質)

参カーボネートのエステル交換方法

**須特** 顧 5252—128386

②出 版 昭52(1977)10月26日

**②発明者山崎升** 

東京都世田谷区瀬田二丁目11番

13(9) G 42

7 👺

同 中漢籍一

横浜市桜台48番地の17

**②発明者達藤一夫** 

横浜市緑区しらとり台26番地の

願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5

番2号

9代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

9) **88 9** 

7 第朝の名称

カーボネートのエステル交換方法

- 3 各数額末の範囲
  - (II) --被★(I)

N-x # 8 = (0 R\*); +2 (1)

(式中、月は気化水素機器、形は炭化水素 発養、4は0~3の整数を変わす。3つのド が1つの1ルキレン素を変わしていてもよい。) て売される鎖7ルコオキサイド類の存在下、 とドコキン化合物とカーゼネートをエステル 2002年27年28年28年20日 1857年2月21日 1857年2月21日 1857年2月21日 1857年2月21日 1857年2月21日 1857年2月2日 1857年

② 特許額末の範囲第 / 凝配廠のエステル交換 方法において、とドロキン化合物が一般式倒 がその3)a (優

(式字、平は異態原子を含んでいてもよい ※仮の現化水繁発薬、おは1以上の整数を表 わす。)

で添される化分物であることを特徴とする方

80 m

③ 特許療求の製器器/裏さたは第3裏記載の エヌテル交換方法において、カーガネートが 一般式像

(大中、ガシェグダは水製菓子または炭化 水製鉄基を扱わす。)

で気をれる微軟カーガネートがよび一般式器

(式中、 F 知 1 3 下柱製作水業務基を扱わ す。)

で示される概念カーボネートからなる終から 機ばれたものであることを特徴とする方法。

(4) 等許額求の範囲第/項ないし無り項のいず のかに影響のエステル交換方法において。 まりつまりのでではドロキン化合物とカーボ オートをエステル交換反応させることを等数

130

とする方法。

- ③ 特許競求の範囲第1項ないし第4項のいず れかれ影響のエステル交換方法において、と アマキン化会物に対するカーがネートのモル 出象の0003~3 とすることを輸搬とする方 325
- ※ 等新騰寒の鏡囲第1項ないし第1項のいす れかだ影響のエステル支援方法において、カ ニガネートに対する鱗アルコカキサイド部の モル比をの2001 イノ とすることを映像とす る方法。
- (7) 特許請求の範囲第3夏ないし第6項のいず れかに影響のエヌテル変換方法において、戸 が最勤厳疑化水業盛であることを特徴とする 芳蒸。
- (物) 特許請求の義照案は漢ないし無よ真のいす れかな影響のエステル交換方法において、お が影響式異化水繁務であることを特徴とする 万姓。
- (9) 特許頻次の発展集よ項ないし数よ項のいず

特別和54~ 63023(2) れかに影響のエステル交換方法において、ド が芳薔薇炭化水紫癜であることを軽微とする 方法。

### 3 発勢の終編な裁判

本発明は、カーボネートのエステル交換方法 に勝するものである。 難しくは、 ヒドロギャ化 台物とカーガネートからエステル交換反応だよ り異なる機能のカーボネートを観音する方法の 牧泉に関するものである。

後来、カーガネートは会機の方法で会談でき あなとが知られているが、中報カーポターをは クロルギ酸エステルを使用するな芦荟語な姿数 を必要とするので、その改良が譲ぎれている。

李强明零等位、工业的代布利に所渡のカーボ ネートを製造することを目的に製業研究した額 果、新らたなコメテル交換反応用無線を見出し、 **本等级代别数1.**多。

すなわち。本発薬の襲撃は一般ま活

Rose \$2(0%').49

《本中、 3 位置化水震骤蒸。 27 位炭化水蒸烧

夢、えばり~よの整数を変わす。よつのどが! つのアルキャン蒸を表わしていてもよい。) でかされる幾アルコオキサイド級の存在下、と 20日本少化会额人力一出五一多天工工产业安徽 反応をせることを務徽とするカーボネートのエ ステル空機方法に存する。

放下水本条明を解離水穀期する。

本務男方法のかいては、雑配一般表()で示さ れる錫アルコオキサイド郷を触媒として用いる。 (1)武中のまとしては、何先はメケル。エチル、 自一才自然外、180一才自然外,在一才多外務 の後端数/マミスのアルキル基準とびフエエル、 トリル、ナフチル等の災機数まやノスのアリー 必要などを挙げることができる。

おとしては、上述したまと同様なものを何か することができる。また。 よつのほがくつのて ルキシン数を激わしている場合としては、例え は人ユーエテレンなどの影響数エッキのアルキ シン器を挙げることができる。

… 鑑式(1)で示される鍵アルコカキサイド概と

しては、何えばトリブチャメトキシ級。トリブ サルエトキン盤 トリエテルメトキン盤、トリ エチルエトやシ鯔、トリメテルメトやシ鯔、ト リプチルフエノキン鑑などのトリアルモルアル コカキシ鳊、カブチルクメトキシ鶲、シブチル ジエトキシ盤、シアチルシアトキシ盤、シエチ ルクメトキン嬢、ジエチルジエトキン盤、ジメ サルジメトルン盤、 シブチルエチレンジオギン 鑿、フェチルニチレンジをキシ鏃、ジブチング フエノキシ鑑などのジアルキルジアルコオキシ 鯔、ジアエエルジメトモシ鯔、ジフエエルジエ トキシ盤、シフエニルジフエノキシ総などのダ フォールジアルコメキン盤、ブサルトリメトキ シ蘇、アチルトリエトキシ蘇、アチルトリプト セン鍋、エチストリエトキン鍋。ブテルトリフ エノキシ錦などのアルキルトリアルコオキシ錦 在总部攀撑毛红卷云

勿論。とれらの態態成分はよ際以上併用しても まいし、他の数数成分を加えてもよい。

テトラアルコオキシ鰻を用いると、治んど目的

特別程54~ 83023(3)

とするエステル交換反応は進行しない。 - 本無明方法においては、一般式例

Nasao No

(式中、正は複配と開盤とする。)

て示される複機器メキサイドを影器選挙として 用いても、反応系内で繋配式(()で示される種で ルコオキサイド級となつで、触線としての作用 を実する。

本義明方法にかいては、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させる。ヒドロキシ化合物は、炭素に締合した水線基を含む有機化合物の総称である。ヒドロキシ化合物としては、例えば、アルロールをよびフェノール級があげられるが、通常は一般式倒

(大中、P は異態原子を含んでいてもよい。 他の変化水業務高、中は/以上の整数を嵌わす。) で示されるものを変用する。

がとしては、数数したまと関係なもののほか。 カスーエチレンなどの数数数よ~ものアルキレ ン※、ビス(ギーフエニレン)メダン、1,1~ ビス(ギーフエニレン)エタン、3,1~ビス (ギーフエニレン)プロペンなどのビスフエニ レンアルカン、ビス(ギーフエニレン)スルホ ンなどのビスフエニレンスルホン、ビス(ギー フエニレン)エーテルなどのビスフエニレンエ ーテルなどを挙げることができる。

五位盛餐/老九位五寸ある。

一般式倒で示されるとドロキン化会物としては、メタノ・ル、エタノ・ル、アロバノ・ル、アリール、アロバノ・ル、ブリノ・ル、エチレングリコ・ルなどの診断をアルコ・ル、メテルショニ・サノ・ル、シクロハキサノ・ルなどの態寒式アルコ・ルかまびアエノ・ル、クレゾ・ルなどのフエノ・ル線などのスペーとドロキンフエール)・フエニルコスと、ビス(デーとドロキンフエニル)スルエン、ビス(デーとドロキンフエニル)スルエン、ビス(デーとドロキンフエニル)スルエン、ビス(デーとドロキシフエニル)エーテルなどのヒスフエノ・水線などが挙げられる。

## 勿論、 4 簿以上のとドロキン化合物を併用して もよい。

とどロキン化を物はそのまま用いてもよいし、 無数および反応に不溶性な機器で発釈してもよ

ヒドロギン化合物とのエステル交換反応に供 するカーガネートは、漁営一般交優

(文中、27 如よび別は水業原子をたは原化水 業務基を変わす。)

て夢される際状カーガネートをたは一般式器

(式中、対 およびがは製化水業製薬を嵌わす。) で深される酸状カーボネートを使用する。

が かまびがとしては、水素原子の他級配した おと関係なものを挙げるととができ、だ とがは 同一でもまい。 また、デ およびかとしては、教配したちと同様なものを挙げることができ、かとがは何一でもよい。

一般式像で示される場状カーボネートとしては、エテレンカーボネート。 ハネーブロビンンカーボネート、ハネーブテンカーボネート、ステレンカーボネートなどが挙げられる。

また、一般式倒で示される飲状カーボネート としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブテルカーボネート、エテルシ ブテルカーボネート、メチルフエニルカーボネ ート、ブチルフエニルカーボネートなどが挙げられる。

このようなカ・ボネートも、そのぎぎエステ ※教授応募に加えてもよいし、また物能した ような不治性器数に容解させて加えてもよい。

エステル交換反応に供するカーボネートとと ドロキシ化合物の比は、エステル交換反応で生 ボタるカーボネートの微微により相強するが、



粉開照54~63023(4)

ヒドロキン化合物に対するカーポネートのモル 出て適常の2000s ~ s とするのがよい。

原形態度は、適常エクー3クので、好きしく は3クー21クでである。施度が低すぎれば反 応運度が遅いし、また高すぎれば触線の失然や 生成したカーボネートの分解等をもたらし好き しくない。

事務所方法によれば、安徽なとドロキシ化会物とカーボネートから数々の会成化学服料として有用な中性カーボネートを容易かつ高収率で得ることができる。

本発明の意味を更に終しく説的すると、比較 的容易且つ安価に製造し得るカーがネート 郷を 原料として、参密することがより困難なカーが キート類をエステル交換反応により容易に製造することができる。たとえば、工業的に安倒に 大量に供離されるエチレンタキンドからエチレンカーボネートは容易に入手できる。これを原料としてブタノールと反応させればジブテルカーボネートが待られる。ヒドロキシ化合物として多個ヒドロキン化合物を用いればポリカーボネート級を製造することも可能である。たとえば、ジブテルカーボネートとよる一ビス(ダーヒドロキシフエニル)・プロバンとからポリカーボネートを製造することができる。

また。反応条件を選出に課節することによりエステル交換反応を翻録して問題の故化水業器を有するカーボネートからよつの異なる故化水業器を有するカーボネートを製造することも可能である。

このように、本義男方法を用いることにより

さまざまなカーがネートととドロキン化合物の 網各合せで所認のカーがネート機を容易が務る ことができるのである。

もられ、本発験方法は弱収された触媒をその ままで再利用することもできる。

以下に実施例を挙げて、本発明を更に辞職に 裁例するが、本例別はその要別を越えない限り、 以下の実施例に限定されるものではない。

### 寒蒸倒ノベル

内容後ノクタがのステンシス製剤圧反応管に タクがのメタノーをと所定象のエチシンカーが キートかよび参議としてジーループテルジメト キン鍵をテヤージし、窒素下で所定温度、所定 粉徴反応した。

治療後、生成物を取り出し、ガスクロマトクラフにより住職したジメチルカ・ボネート繁麗機 した、極無は数一/にまとめて記した。

### 機構例了一十月日

※無例/と例学業でメタノールの代言でエタ ノールを用い、無線としてジーはデブチルジエ トキン縁を用いて反応を行つた。結果は無一よ にまとめて配した。

### \$ 36 98 7 3 ~ 2 3

実施例/と同手廠でメタノ~ルの代りに n ー ブタノ~ルを用い、放縦としてジー n ー ブテル ソー n ー ブトキン線を用いて反応を行つた。結 果は表ータにまとめて欲した。

### 実務例よそ~まる

実施例/と同学版で触然として後々のアルキル編アルコオヤサイドを用いて/まりでで/時 別反応させた。接来を鉄ードにまとめて記した。 比数例

競響としてテトラメトキン総を用いて実施的 よくおよびよると同一条件で反応させたところ、 タメテルカ・ガネートの収載は値かにするであ つか。

なか、収集はエステル交換反応に供したカー ガオートあたりのモル収率例である。(以下的 搬)

寒寒的 住及		<del>*</del> *	反恋 樂 弊		JY980-18
<b>A</b> 2 × 2	35 × 35 × 3	A CHE	(2.7) (3.7)	-142.88 (8)	
	8. 8	12.0	20	\$	12.8
	\$1. 8.	4. 2	30	3	18.6
3	18.3	&, g	130	ŝ	13. 7
**	32. *	¥. 8	180		98.5
3	22, 4	44. 5	130	ś	87.0
4	32. \$	1003	730	12	84. *

13 3

※2 エチンンターがネート/ローDo. Bo(OMe), (本/注) ローBoはカーチウルをは各の4、以下的係

∰. -- à

突厥外	位 必	- 英 - 進	汉龙 条件		S20918-11-43
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	3 %2	X ( AX	(hr)	- HVXX (66)	
9	\$. G	13. 3	80	3	<b>š</b> . 7
8	8. 0	12.3	80	.\$	12. 8
*	8,0	12.3	120	1.5	30.8
10	8.0	8.3	130	.5	63.8
77.7	13.0	\$. 3	180	·\$*	73.8
13.	30.0	8.2	120	3	\$4.5
12	30.0	38.0	780	ثبق	82.8
18	30.0	216	180	32	3 F. S

※: 8508/エチシンカーボネート(モル族) ※2 エチシンカーボネート/ 5mBts, 85(5&5), (モル族)

突滅祭	# & & #		及迟条件		\$ n-7500
*	<u> </u>	B 38.8	Eig <b>s</b> &	KE 448	-***-}*** \$\$ (6)
13	2. \$	18. 6	100	\$	27.7
1.6	3. ¥	18.8	180	3	\$0. i
17	E., 🕸	78.6	180	\$	40. s
18	19. 4	18.6	150	į	88.0
7.9	34, 3	19.6	150	š	83. 3
20	24. 2	3, 8	120	8	89. ×
3/	28.2	28. 2	7.80	ä	93. O
3 3	24. 3	198.8	730	š.	81.8
23	28.3	1000	180	/2	80.6

5~8008/エテレンカ・ボネ・ト(モル比) エテシンカ・ボネート/カーBu, 8%(080年)。(本会) 080年10一プトキシ基を扱わす。以下開機

**86** ~~

<b>未施</b> 例 👑 🕉	** *	# 8	11900	
*	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	* * 1 *	3 × 3	*-}\$\# (#)
3 %	2 BuSu(O66)	32.8	#. 7	77. 2
23	25-304 85 (568)	¥2. s	». ş	\$ 6. 6
3 8	380 e 800 ( 0860 ) e	33.6	*. \$	89.3

※1 800g/エテレンカーボネート(モル出) ※2 エテレンカーボネート/**98**(モル出)

### 実施器よう

突縮例!と微学機でエーブタノビルミの報と ウエサルカ・ボネートおよびグースープサルジ 一コープトキン様を思いてノラクでマノ瞬間度 感苦甘蔗。

经验各限期のモル法法、由一B60B\$(B10),00 \$ 5 - Bu, 85 (08uP), -/\*0\$\$. \*\$/ \* \$ & ... 生成物としてジーループテルカーボネートとエ サルーエープサルカーボネートがそれぞれ収察 2 お7をとわりまで移られた。

### ※ ※然はより

緊痛暴騰を付属させたガラス数プラスゴバ 5 ープタン・ルミカメとジエテルカーがネートか よびジーエーブテルジーエーブトやジ盤を入れる / / ひじての締結反応させ、その簡反応で生度 してくるエタノールを蒸放機器を発じて製出る 10 12 x

位込み原料のモル比は n - Bu03: (Bt0), 00: n -Bu, 80 (0824), -/38541/ T&&.

生放物としてジーューブテルカーボネーミとエ

ケルーコープチルカーボネートがそれぞれ寂寞 五名《黄色五名《黄芩褐与红色》

### \*\*\*\*\*\*\*\*

突線例よりと同一装置を用いてフェノールが ープテルシェーブトキン幾を生態するニーブタ ソールを搬去しつつりょりむでは瞬間反応を必 允。位弘承服務专业出收

7 x / - x ; (n-800), 00; n-80, 85 (0802); 四岁为了如果是人也数否。

生機物の分析によりジアエニルカーがネートと ローブチンフエニンカーボネートの生成が勝縁 3 W 12 6

### 寒寒寒まの

楽態例よると関数によるの / ルーブタンシカ · ルとジ・エープテルカ・ボネートおよびター カーブサルジーカーブトキン鑑賞、生成するか ープタイトを養衣しつつりょりでで多物類及 范言姓氏。位益齐徽解而以出往

1.4-73204-A: (a-Bu0), CO(x-Bu, 8x

M \$2 \$254- \$3023(6)

(08 m²), … 3 s : 3 s : / てある。由色フッタスなのがリプテレンカーボネートが生成した。 ※無勢 3 /

※務例30と関接に住込み服料モル比をバキーブタンジオ・ル: (p-800), 00: n-Bu, 8n(9802), =240: 240: 7実施した。

白色粉末状のポリプテレンカ・ボネートが繰ら たた。シーエーブチルカ・ボネートの変換塞性 エモエ系であつた。

### 果成例する(放然の縁返し変先)

寒滋術/と関手圏でメタノールまの彩とエチ レンカーボネートかよび微楽としてジーローア テルエテレンジオキン錫を用いてノまりででく 時能反応名を大。

生成物は無圧下10℃以下の高層で未度的のソ タノール、生成物のジメチルカーボネートかま ジエナレングリコールの実務分を構立した。 若干の未反応エチレンカーボネートとともに強 つた勉強に再びメタノールとエチレンカーボネ ートを加えて130℃で1時間反応を実施した。 この操作をJ田橋返して触郷の活生の変化を検 割した。粉郷の飲用田数と反応収穫を安」にま とめて記した。

28 S

<b>经基金用证款</b>	柱 远	ジラケルカー		
22 88 BC 25 BE 50	A %3	3 % 8	水本。 収集 (6)	
7 88 8	F.3. 6	2, 3	90.7	
3 164 8 j	33. 6	2. 8	80.0	
3 M B	32. 4	J. X	\$7.8	
* 28 8	32.4	3. \$	73.2	

※1 300年/エテレンカーポネート(モル芸)

% = x++>0-44-1/2-80.65 (\*4)

#### **黎 城 徐 3** 3

※ 無例よりと同一級数を用いて、フェノール ノマリとジーローブテルカーボネートかよびジーローブテルジーローブトキャ総をノコロセで ス等間及応させた。その級反応数に服然ガスを 等人して生態するユーブタノールを概念させつ

### つ寒難した。

他及み**素料**のモル比セフエノール: (a-Bu0), CO: z-Ba, Sa(OBu<sup>3</sup>), エロ: は: / である。

生成物としてジアエニルカーガネートとエーブ サルフエニルカーガネートがそれぞれなるがと コルギの収率で得られた。

### \* \* \* \*

実施例よりと同学数で触媒としてジーユーブ テルジフェノキン錫を用いて行つた。

生成物としてジフエニルカーがネートとローブ ゲルフエニルカーがネートがそれぞれより多と サムメラの収集で得られた。

### 寒寒寒ょう

※編例33と例手級で、仕込み原料のモル比をフェノール: (n-2x), 00: n-3u, 6n(03n<sup>2</sup>), = 30:4: / 欠変えて見つ/30 m3を0級出下で 生成するローブタノールを報告しまがも実施した。

生成物としてジフェニルカーガネートとユーブ テルフェニルカーガネートがそれぞれユリラと その多の敬奉で得られた。

### 突縮例》を

実施例3 0と同学版で、仕込み原料セル比を イギープタンタオール1(x-8x),00 1 x-8x,8x(08x<sup>2</sup>);ニ 2400 1 2400 1 / 何変更で変施した。

平均分子盤300のがリプテレンカーボネート が得られた。

### 実施例まで

は、3 ーピス(ギーヒドロキシフェエル)ブロバン(ピスフェノールル)をよるを用いて実施 例3まと何一級魔を用いてジーロープテルカー ポネートかよびジーロープテルジーローブドや シ場とくるのででも時間反応させた。その題 くるの地域の象圧に振ち、生成するエープタノールを鍛去しながら発施した。

住込み無料モル放はビスフエノールは:(n-Be0),00 ;n-Be,8n(OBe\*), = 33;22;7 である。

生成物として平均分子数×6000×5カーガネ -- トが得られた。